

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-296537

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

C 08 J 7/00  
B 01 J 19/08

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

G 7258-4F  
6345-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)12月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 コロナ放電処理方法

⑯ 特 願 平2-98967

⑰ 出 願 平2(1990)4月13日

⑱ 発 明 者 度 会 弘 志 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑲ 発 明 者 高 田 良 一 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑳ 発 明 者 吉 田 俊 紀 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

㉑ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

㉒ 代 理 人 弁理士 恩田 博宜 外1名

#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

コロナ放電処理方法

#### 2. 特許請求の範囲

1. 対向配置された一对の電極(7, 8)間に高電圧を印加してコロナ放電を発生させるとともに、搬送手段(2)にて樹脂成形品(6)を搬送して両電極(7, 8)間を通過させ、前記コロナ放電により生成したオゾンで樹脂成形品(6)の表面を活性化させるようにしたコロナ放電処理方法において、

前記両電極(7, 8)間のオゾン濃度と、樹脂成形品(6)が両電極(7, 8)間を通過するのに要する時間との積が予め設定された値よりも小さくなったとき、樹脂成形品(6)の表面活性化が不十分として、両電極(7, 8)間の電圧印加及び樹脂成形品(6)の搬送を停止させるようにしたことを特徴とするコロナ放電処理方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、例えばポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂からなる樹脂成形品の表面を活性化させるためのコロナ放電処理方法に関するものである。

#### [従来の技術]

一般に、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂は極性基が少ないので、同樹脂からなる成形品の表面には塗料、接着剤、印刷剤等が付着しにくい。そのため、前記樹脂成形品の表面に塗装等を行う場合には、その前処理としてコロナ放電処理を施して表面を活性化させ、付着性を向上させている。

このコロナ放電処理は、対向配置された一对の電極と、両電極間に配設された搬送手段(例えば、ベルトコンベア)とを備えた処理槽内で行われる。すなわち、搬送手段で樹脂成形品を搬送しながら、両電極間に高電圧を印加してコロナ放電を発生させ、そのコロナ放電により生成したオゾンで樹脂成形品の表面を活性化させるものである。

この方法では、コロナ放電処理中に樹脂成形品

の表面が十分に活性化されたか否かを確認できない。そのため、処理後に同表面に水等の液体を垂らしてその接触角を測定したり、樹脂成形品の表面に濡れ指数標準液を塗布し、その塗布面における液ざれ状態を観察したりして、樹脂成形品表面の活性化度を判定している。これらの方法は樹脂成形品の表面が活性化されると、その表面張力が変化することに着目したものである。また、コロナ放電処理時における放電状態を目視し、放電の色で活性化の程度をおおまかに判断する方法もある。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、前記した接触角を測定する方法や指数標準液の液ざれを観察する方法は、いずれもコロナ放電処理後に行うものであり、その性格上、コロナ放電処理時の不良発生を防止することはできない。また、放電の色で活性化の程度を見る方法は、大まかな判定を行うことはできるが正確さに欠ける。そのため、コロナ放電処理中に樹脂成形品表面の活性化の程度を正確に把握し、表面活

性が不十分な場合には不良品が発生したと判断できる方法の出現が期待されている。

本発明は上述したような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は樹脂成形品の表面が十分に活性化されなかったことに起因する不良品の発生を未然に防止することができるコロナ放電処理方法を提供することにある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者は両電極間のオゾン濃度と、樹脂成形品が両電極間を通過するのに要する時間との関係について実験を行った結果、両者の積が小さくなる程、樹脂成形品の表面活性度が低下することを見出した。

そこで、本発明は対向配置された一対の電極間に高電圧を印加してコロナ放電を発生させるとともに、搬送手段にて樹脂成形品を搬送して両電極間を通過させ、前記コロナ放電により生成したオゾンで樹脂成形品の表面を活性化させるようにしたコロナ放電処理方法において、前記両電極間のオゾン濃度と、樹脂成形品が両電極間を通過する

のに要する時間との積が予め設定された値よりも小さくなったとき、樹脂成形品の表面活性化が不十分として、両電極間の電圧印加及び樹脂成形品の搬送を停止させるようにしたコロナ放電処理方法をその要旨とするものである。

#### 〔作用〕

一対の電極間に高電圧が印加されコロナ放電が発生すると、このコロナ放電によってオゾンが生成する。この際、オゾンが樹脂成形品表面の分子と結合して例えばカルボニル基が生成され、樹脂成形品の表面を活性化させる。このコロナ放電中のオゾン濃度と、樹脂成形品が両電極間を通過するのに要する時間との積が予め設定された値よりも小さくなったとき、樹脂成形品の表面活性化が不十分として、両電極間の電圧印加及び樹脂成形品の搬送が停止される。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を具体化した一実施例を図面に基づいて説明する。本実施例では、自動車用マッドガードの製造工程の一つである、射出成形工程を

経て形成された未塗装の多数の中間成形品6を樹脂成形品とし、これらの中間成形品6の塗装に先立ちコロナ放電処理が施されるものとする。この中間成形品6は、ポリオレフィン系サーモプラスチックエラストマー（TPE）よりなるものである。

第1図は本実施例のコロナ放電処理を行うための処理装置であり、前後両面を開放した処理槽1内には、モータMにより周回駆動される搬送手段としてのベルトコンベア2が配設されている。モータMとこれに電力を供給する電源3との間には、第1スイッチ5が接続されている。第1スイッチ5は、マイコンを内蔵したコントローラ4の出力側に接続されており、同コントローラ4からの制御信号によってこの第1スイッチ5が閉じられるとモータMが作動し、ベルトコンベア2のベルト2aが矢印A方向へ周回される。そのため、処理槽1の後側（第1図右側）開放部分からベルト2a上に中間成形品6が供給されると、この中間成形品6はベルト2aの周回によって前方へ搬送され

る。

処理槽1内においてベルトコンベア2の上下には一対の電極7, 8が対向配置されており、両電極7, 8間には電源9と、高圧トランス(図示しない)と、第2スイッチ10とが接続されている。第2スイッチ10は前記コントローラ4の出力側に接続されており、同コントローラ4からの制御信号によってこの第2スイッチ10が閉じられると、両電極7, 8間に高電圧が印加されてコロナ放電が発生し、オゾン(O<sub>3</sub>)が生成するようになっている。

前記処理槽1の前部には両電極7, 8間のオゾン濃度C(ppm)を検出するオゾン濃度計(荏原実業株式会社製 EG-2001B又はEG-2001R)11が取付けられている。また、前記ベルトコンベア2の近傍位置には、そのベルト2aの周回速度S(m/分)を検出するための速度検出センサ12が配設されている。これらのオゾン濃度計11及び速度検出センサ12は前記コントローラ4の入力側に接続されている。なお、

コントローラ4の出力側にはオゾン濃度計11によって検出されたその時々のお電極7, 8間のオゾン濃度Cを表示する表示器13が接続されている。

コントローラ4に内蔵されたメモリには、ベルトコンベア2のベルト2aの周回速度S毎に、同ベルト2a上の中間成形品6が両電極7, 8間を通過するのに要する時間(以後、通過時間という)Tが関係付けられて記憶されている。すなわち、ベルトコンベア2の前後長さを $l$ とすると、 $T = l / S$ の関係式で求められる通過時間Tが周回速度S毎に記憶されている。

このコントローラ4はオゾン濃度計11により検出されたオゾン濃度C(ppm)と、速度検出センサ12により検出された周回速度S(m/分)に対応する通過時間T(分)との積を算出する。そして、コントローラ4は算出された値と予め設定された設定値Bとを比較し、前者の算出値が後者の設定値B以上である場合には、前記両スイッチ5, 10を閉じ、算出値が設定値Bよりも小

さい場合には、両スイッチ5, 10を開いて両電極7, 8間への電圧印加及びベルトコンベア2の周回駆動を停止させるようになっている。なお、本実施例における前記設定値Bは20ppm・分であり、この設定値Bは後記する実験結果に基づき決定した値である。

次に、前記処理装置を用いて中間成形品6の表面にコロナ放電処理を施す方法について説明する。

まず、中間成形品6の表面に確実にコロナ放電処理が行われるように、同中間成形品6をトリクロロエタンで洗浄する前処理を行う。このときの洗浄方法としては、①トリクロロエタンの蒸気(約74℃)中に中間成形品6を所定時間(約20秒間)放置する方法、②温められたトリクロロエタンを中間成形品6に所定時間(約20秒間)吹き付ける方法、③トリクロロエタンの蒸気(約74℃)中に中間成形品6を所定時間(約20秒間)放置した後、温められたトリクロロエタンを中間成形品6に所定時間(約20秒間)吹き付ける方法がある。前記トリクロロエタンによる洗浄

が終わったら、中間成形品6を乾燥(90℃×15分)し、付着しているトリクロロエタンを蒸発させる。

次に、前記中間成形品6を処理装置に投入する。この処理装置では、通過時間Tが3.7分(ベルトコンベア2のベルト2aの周回速度Sが1m/分)、オゾン濃度Cが20~90ppmに予め設定されている。処理装置のスタートスイッチ(図示しない)がオン操作されると、コントローラ4は第1スイッチ5及び第2スイッチ10を閉じるための制御信号を出力する。この制御信号に基づき両スイッチ5, 10が閉じられると、ベルトコンベア2が周回駆動されるとともに、両電極7, 8間に高電圧が印加される。前記電圧印加により両電極7, 8間でコロナ放電が発生し、これにともないオゾンが生成する。このとき、オゾンが中間成形品6表面の分子と結合して例えばカルボニル基が生成され、同中間成形品6の表面が活性化される。

前記処理装置の作動時には、両電極7, 8間のオゾン濃度Cがオゾン濃度計11にて検出される

とともに、ベルトコンベア2のベルト2aの周囲速度Sが速度検出センサ12にて検出される。コントローラ4は、検出されたその時々のおゾン濃度C及び周囲速度Sを取り込み、その周囲速度Sに対応する通過時間Tとおゾン濃度Cとの積を算出する。そして、前記のように算出された値と、設定値B（この場合20ppm・分）とを比較する。このとき、算出値が設定値B以上であれば前記両スイッチ5、10を開状態に保持する。

ところで、何らかの原因によりベルトコンベア2のベルト2aの周囲速度Sが低下したり、おゾン濃度Cが減少したりして、このおゾン濃度Cと、中間成形品6の通過時間Tとの積が設定値B（20ppm・分）よりも小さくなると、中間成形品6の表面活性化が不十分として、コントローラ4は第1スイッチ5及び第2スイッチ10を開くための制御信号を出力する。これらの両スイッチ5、10が開かれると、両電極7、8間への電圧印加及びベルトコンベア2の周囲が停止される。このため、処理装置の作動が自動的に停止され、不良

品の発生が未然に防止される。

なお、前記コロナ放電処理が正常に行われた中間成形品6は、塗装工程へ移行される。この工程で中間成形品6にアクリルウレタン系の塗料が塗布され、室温で約10分放置された後、80℃で40分間反応硬化される。すると、中間成形品6の表面に塗膜が形成される。

ここで、（おゾン濃度C）×（通過時間T）と、中間成形品6表面の活性化度との関係について実験を行った。その結果を表-1に示す。この実験では中間成形品6表面の活性化度として、同表面に対する塗膜の密着性を調べた。この密着性試験は塗膜に蒼盤の目状に切り込みを入れて100個の塗膜片を形成し、これに工業用テープを貼着し、その後同テープを剥がしたときに、中間成形品6から剝離する塗膜片の数を数えるものである。また、表-1には参考までに、コロナ放電処理が行われた中間成形品6の表面に水滴を垂らしたときの接触角（°）も併記した。

表-1

通過時間 T(分)	O <sub>3</sub> 濃度 C(ppm)	T×C	接触角 (°)	塗膜密着性
6.75	9.0	60.8	62	0/100
	7.5	50.6	65	0/100
	6.5	43.9	67	0/100
	4.0	27.0	77	0/100
	2.0	13.5	87	0/100
3.70	9.0	33.3	63.5	0/100
	7.5	27.8	66	0/100
	6.5	24.1	73.5	0/100
	4.0	14.8	78.5	0/100
	2.0	7.4	93	0/100
2.20	9.0	19.8	72	0/100
	7.5	16.5	77	0/100
	6.5	14.3	81	0/100
	4.0	8.8	87	0/100
	2.0	4.4	98	0/100
0.78	9.0	7.0	80	0/100
	7.5	5.9	85	0/100
	6.5	5.1	87	0/100
	4.0	1.9	94	2/100
	2.0	1.6	99	30/100

表-1から明らかなように、通過時間Tとおゾン濃度Cとの積が1.9ppm・分よりも大きい場合には、塗膜片が全く剥がれないのに対し、同積が1.9ppm・分以下では塗膜片が剥がれてしまった。これは、通過時間Tとおゾン濃度Cとの積が1.9ppm・分以下では、中間成形品6の表面が十分なレベルまで活性化されていないからである。従って、前記通過時間Tとおゾン濃度Cとの積で、コロナ放電処理による中間成形品6表面の活性化度を正確に把握することができる。

これに対し、中間成形品6上に水滴を垂らしたときの接触角と塗膜密着性とはある程度の相関関係がある。すなわち、接触角が大きくなると塗膜密着性が悪くなる傾向がある。しかしながら、表-1からわかるように、接触角が98°のとき塗膜片が全く剝離しないのに対し、接触角が94°のときには塗膜片が2片剝離する等、境界となる角度が明確でない。

このように本実施例によれば、通過時間Tとおゾン濃度Cとの積で中間成形品6の表面が十分に

活性化されたか否かを処理中に判定でき、十分に活性化されていない場合には、両電極7、8間への電圧印加及び中間成形品6の搬送を停止させるようにしたので、活性化が十分に行われなかったことに起因する不良品の発生を未然に防止することができる。そのため、従来技術における、コロナ放電処理後に水滴等の接触角を測定したり指数標準液の液ざれ状態を観察したりするという活性化の程度を確認する作業が不要となった。

なお、前記実施例では両電極7、8間への電圧印加及びベルトコンベア2の駆動を停止させるときの下限の値のみを設定したが、上限値も併せて設定してもよい。前記表-1と同様の実験を行った結果、オゾン濃度Cと通過時間Tの積が610ppm・分を越えると、塗膜表面にクラックが入ることが分かった。このことから、上限の設定値を610ppm・分とし、前記積が20～610ppm・分の範囲から外れたときに、両電極7、8間への電圧印加及びベルトコンベア2の駆動を停止させるようにすれば、不良品の発生をさらに

確実に防止できる。

また、本発明は前記マッドガード以外にも、自動車用パンパ、自動車用モール等の、成形後に塗装、接着、印刷等が必要な樹脂成形品を対象物とすることができる。

#### [発明の効果]

以上詳述したように、本発明のコロナ放電処理方法によれば、樹脂成形品の表面が十分に活性化されなかったことに起因する不良品の発生を未然に防止することができる。そのため、コロナ放電処理後に接触角を測定したり指数標準液の液ざれ状態を観察したりするという活性化の程度を確認する作業が不要となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を具体化した一実施例を示し、コロナ放電処理を行うために用いられる処理装置の構成を示す図である。

2…搬送手段としてのベルトコンベア、6…樹脂成形品としての中間成形品、7、8…電極、C…オゾン濃度、T…通過時間。

第1図

